

EUROPEAN PATENT OFFICE

JP

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60060937
PUBLICATION DATE : 08-04-85

APPLICATION DATE : 10-09-83
APPLICATION NUMBER : 58167352

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>;

INVENTOR : NAKAHARA MOTOHIRO;

INT.CL. : C03B 37/018 // G02B 6/00

TITLE : MANUFACTURE OF QUARTZ BASE MATERIAL FOR OPTICAL FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: To carry out efficient doping with fluorine while reducing the consumption of fluorine by incorporating fluorine into one of porous glass layers for a core and a clad and diffusing it into the other by heat treatment.

CONSTITUTION: An oxide dopant for providing a refractive index distribution is incorporated into a porous glass layer for a core and/or a porous glass layer for a clad. Fluorine is incorporated as a dopant into one of the glass layers. A porous base material consisting of the glass layers is heat treated to diffuse fluorine contained in one of the glass layers into the other.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭60-60937

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 昭和60年(1985)4月8日
C 03 B 37/016 6602-4G
// G 02 B 6/00 7370-2H
審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 石英系光ファイバ母材の製造方法

⑭ 特 願 昭58-167352

⑮ 出 願 昭58(1983)9月10日

⑯ 発 明 者 小 倉 邦 男 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

⑯ 発 明 者 吉 田 和 昭 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

⑯ 発 明 者 飯 野 顕 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

⑰ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

⑰ 出 願 人 日本電信電話公社

⑱ 復代理人 弁理士 齋藤 義雄

最終頁に続く

明細書の添付(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 石英系光ファイバ母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

コア用多孔質ガラス層とクラッド用多孔質ガラス層とによる多孔質母材をつくるとき、両多孔質ガラス層の少なくとも一方には屈折率分布形成用の酸化物ドーパントを含有させ、さらに両多孔質ガラス層のいずれか一方には弗素をドーパントとして含有させ、これら両多孔質ガラス層からなる多孔質母材を熱処理することにより、一方の多孔質ガラス層に含有されている弗素を他方の多孔質ガラス層へ拡散させる石英系光ファイバ母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光通信用、ライトガイド用、イメージガイド用などの光ファイバを得べき石英系光ファイバ母材の製造方法に関する。

石英系光ファイバにおいて、そのクラッドに

のみ弗素を含有するものは数多く知られており、これの具体的なものとして、通信に有用なデプレストクラッド・シングモード光ファイバとか、純石英コア・弗素ドーパント石英クラッドからなる耐放射線光ファイバなどがあげられる。

最近、クラッドだけでなく、コアにも弗素を含有させると、光ファイバの低損失化に効果的であることが判明した。

コア、クラッドの両方に弗素を含有させる方法はPCVD法において公知であるが、多孔質ガラス体(多孔質母材)をつくり、これを透明ガラス化する方法、すなわちVAD法や外付けCVD法等ではコア、クラッドの両方に弗素をドーパすることが技術的に明らかにされておらず、クラッドにのみ弗素をドーパすることが知られるにとどまる。

ちなみに、第58年度^{電子}通信学会総合全国大会での報告では、第1図のVAD法において、SiCl₄がガラス原料として供給される多重管協会のトータリと、SiCl₄、SF₆がガラス原料として

供給される多重管構造のトーチ２とによりコア用多孔質ガラス層３とクラッド用多孔質ガラス層４とを堆積形成し、これにより得られた多孔質母材５を透明ガラス化して光ファイバ母材とした後、該光ファイバ母材を既知の手段で紡糸することにより、第２図の屈折率分布をもつ光ファイバを製造している。

上記の報告をもとにした場合、コア用のトーチ２にも弗素原料を供給することにより、コア用およびクラッド用の両多孔質ガラス層３、４に弗素を含有させることができると考えられるが、このような方法では大量の弗素が消費されてしまい、好ましくない。

本発明は上記のごとき事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、コアおよびクラッドが共に弗素を含有している低損失な石英系光ファイバの提供を前提とし、弗素消費量を少なくして効率よく弗素ドーピングが行なえる石英系光ファイバ母材の製造方法を実現することにある。

より、一方の多孔質ガラス層に含有されている弗素を他方の多孔質ガラス層へ拡散させることにある。

本発明方法において多孔質母材をつくるには、酸化反応、火災加水分解反応などにより原料を化学反応させ、これにより生成されたガラス微粒子を所定の形状に堆積させればよく、この際、コア用多孔質ガラス層、クラッド用多孔質ガラス層は同時に形成しても別々に形成してもよい。

多孔質母材をつくる具体的な手段としてはVAD法や外付けCVD法が採用される。

周知の通り、光ファイバはコア（導光部）とクラッド（被覆部）との相対関係においてコアが高屈折率、クラッドが低屈折率となっており、こうした屈折率は多孔質母材をつくる際のドーパントにより設定されるのが一般であり、具体的には SiO_2 を主成分とするコア用多孔質ガラス層、クラッド用多孔質ガラス層の両方にドーパントを含有させる、コア用多孔質ガラス層に屈折率高上用のドーパントを含有させるがク

特開昭60-60937(2)

本発明では上記の目的を達成する過程において、つぎのような事項の解明を行なった。

つまり石英系ガラスに関する文献、報告例等では、弗素は熱処理により移動しないといわれていたが、石英系ガラスへの弗素の添加機構につき、本発明者らが詳細に検討し、この際の仮説に基づいて実験したところ、石英系多孔質ガラス体に弗素が存在しているとき、その多孔質ガラス体を加熱することにより、弗素が多孔質ガラス体全域に容易に拡散することが判明し、さらにこうしたメカニズムにより、石英系ガラス全体に弗素のドーピングできることを見出した。

本発明は上記の事項に基づいてなされている。

本発明が特徴とするところは、コア用多孔質ガラス層とによる多孔質母材をつくるとき、両多孔質ガラス層の少なくとも一方には屈折率分布形成用の酸化物ドーパントを含有させ、さらに両多孔質ガラス層のいずれか一方には弗素をドーパントとして含有させ、これら両多孔質ガラス層からなる多孔質母材を熱処理することに

クラッド用多孔質ガラス層にはドーパントを含有させない、コア用多孔質ガラス層にはドーパントを含有させずにクラッド用多孔質ガラス層に屈折率低下用のドーパントを含有させる、などの手段が採用される。

本発明では上述した適宜の手段により、コア用多孔質ガラス層、クラッド用多孔質ガラス層のいずれか一方または両方に酸化物ドーパントを含有させる。

ここで酸化物ドーパントを含有させる理由は、前述したように一方の多孔質ガラス層から他方の多孔質ガラス層へ弗素を拡散させたとき、これら両層相互の弗素含有量が一様となることにより、所定の屈折率差が得られなくなるのを解消するためである。

酸化物ドーパントのうち、屈折率高上用としては GeO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Yb_2O_3 、 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、 As_2O_3 などがあり、屈折率低下用には B_2O_3 があり、これらが単独で、または複数の組み合わせ

で用いられる。

コア用多孔質ガラス層、クラッド用多孔質ガラス層のいずれか一方に非炭素をドーピングするもの、酸化物ドーパントの場合と同様に行なえる。

非炭素をドーピングする多孔質ガラス層としてはコア用、クラッド用のいずれでもよいが、クラッド用の方が非炭素をよくドーピングできるので好ましい。

非炭素ドーパントとしての非炭素の原料ガスには、 SF_6 、 CF_4 、 CCl_2F_2 、 C_2F_6 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ 、 C_3F_8 、 NF_3 などがあり、これらが有効である。

非炭素ドーピング用の原料ガスに関して、その供給量は Si 原料 1 原子に対し、F 原料の F 原子 10 までがよく、これ以上になると、多孔質ガラスが堆積しなくなる。

なお、シリカ原料としては SiCl_4 、 SiBr_4 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ などが使用でき、酸化物ドーパントの原料としては前述した以外のハロゲン化物、有機金属化合物なども用いられる。

管構造からなるバーナ 10、20 を用い、コア用のバーナ 10 には SiCl_4 (40℃) 50 cc/min、 GeCl_4 (16℃) 40 cc/min、 H_2 1.7 L/min、 O_2 3.0 L/min を供給して所定の反応、堆積によりコア用多孔質ガラス層 30 を形成するとともにクラッド用のバーナ 20 には SiCl_4 (45℃) 500 cc/min、 SF_6 200 cc/min、 H_2 10 L/min、 O_2 10 L/min を供給して所定の反応、堆積によりクラッド用多孔質ガラス層 40 を形成した。

こうして得られた多孔質母材 50 はコア用多孔質ガラス層 30 の直径が 15 mmφ、クラッド用多孔質ガラス層 40 の直径が 55 mmφ であつた。

上記多孔質母材 50 を、1600℃の雰囲気温度、 He 15 L/min、 $\text{SiOCl}_2/\text{O}_2$ 1 L/min による雰囲気とした電気炉内に、下降速度 180 mm/hr にて挿入し、透明ガラス化した。

こうして得られた石英系光ファイバ母材の元素分布を EPMA にて測定し、その結果を第 4 図イに示した。

第 4 図イでは Ge と F との分布状況を示して

特開昭 60-60937(3)

本発明における多孔質母材の熱処理温度は 700℃以上、好ましくは 1400℃以上であり、これらの温度域において高濃度の非炭素ドーピングが行なえる。

熱処理時の雰囲気は He にて形成するのがよく、さらに Ar、N₂ もよく、酸素、塩素、あるいはこれらの化合物等を上記雰囲気中に共存させてもよいが、水素とその化合物は存在してはならない。

非炭素の拡散と固定とは、こうした熱処理により大部分起こると考えられるが、多孔質母材の形成時にもこれの起こる可能性がある。

それは非炭素化合物がガス状で大量に多孔質母材形成時の雰囲気中にあり、その非炭素化合物が多孔質母材の各部に内在することによるといえる。

つぎに本発明の具体的な実施例について説明する。

実施例 1

第 3 図に示す VAD 法において、二本の多孔

いるが、同図で明らかなように SF_6 を供与していないコア用ガラス層にまで F が分布しているのがわかる。

この F の含有率は比屈折率差で 0.15～0.25% にもなり、かなり大きい値である。

実施例 2

実施例 1 と同じ条件で多孔質母材 50 をつくり、これを電気炉による 1000℃、 He 15 L/min の雰囲気中で熱処理した後、該電気炉を 1600℃ に昇温し、 He 15 L/min、 $\text{SiOCl}_2/\text{O}_2$ 1 L/min の雰囲気として上記多孔質母材 50 を透明ガラス化した。

このときの母材下降速度は 180 mm/hr である。

これにより得られた石英系光ファイバ母材の後方向の元素分布は前記第 4 図イに示したと同じであり、F がコア用ガラス層にまで均一に分布していた。

F の含有率は実施例 1 の約 3/5 であつた。

実施例 3

前記VAD法において、コフ用のバーナ10にはSiCl₄(40℃)50cc/min、GeCl₄(16℃)40cc/min、SF₆150cc/min、H₂1.7L/min、O₂3.0L/minを供給して所定の反応、堆積によりコフ用多孔質ガラス層30を形成するとともにクラッド用のバーナ20にはSiCl₄(45℃)500cc/min、H₂10L/min、O₂10L/minを供給して所定の反応、堆積によりクラッド用多孔質ガラス層40を形成した。

こうして得られた多孔質母材50はコフ用多孔質ガラス層30の直径が13mm、クラッド用多孔質ガラス層40の直径が60mmであつた。

上記多孔質母材50を実施例1と同じ熱処理条件にて透明ガラス化し、これにより得られた石英系光ファイバ母材の元素分布EPMAにより測定してその結果を第4図に示した。

第4図で明らかなように、コフ用多孔質ガラス層30にFを含有させた場合でも、コフ用ガラス層とほぼ同量のFがクラッド用ガラス層に分布している。

以上説明した通り、本発明方法によるときは、コフ用あるいはクラッド用、いずれか一方の多孔質ガラス層に弗素を添加しておくだけでよいから、弗素の消費量が少なくて足り、もちろんコフ用、クラッド用の両ガラス層に充分弗素をドーピングさせることができ、これにより伝送特性のよい光ファイバが提供できるとともに1つの層への弗素添加ですむので製造易度が増し、設備での経済性もはかれる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来例のVAD法を略示した説明図、第2図はクラッドにのみ弗素を含有する従来例の光ファイバの屈折率分布図、第3図は本発明方法におけるVAD法の略示説明図、第4図イ、ロは本発明方法により製造された石英系光ファイバ母材の元素分布説明図である。

30.....コフ用多孔質ガラス層
40.....クラッド用多孔質ガラス層
50.....多孔質母材

特許出願人 井 野 氏
代理人 井 野 氏

特開昭60- 60937 (4)

このFの含有率は屈折率差で0.18~0.25%にもなる。

実施例4

実施例3と同じ条件で多孔質母材50をつくり、これを電気炉による1000℃、He15L/min、O₂1L/minの雰囲気中で熱処理した後、該電気炉を1600℃に昇温し、He15L/min、SiCl₄/O₂1L/minの雰囲気として上記多孔質母材50を透明ガラス化した。

このときの母材降下速度は180mm/hrである。

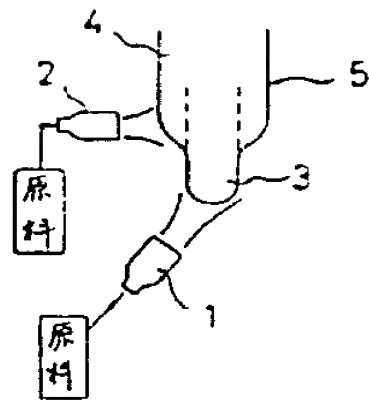
これにより得られた石英系光ファイバ母材の径方向の元素分布は、前記第4図に示したと同じであり、Fがクラッド用ガラス層にまで均一に分布していた。

Fの含有率は実施例1の約1/3であつた。

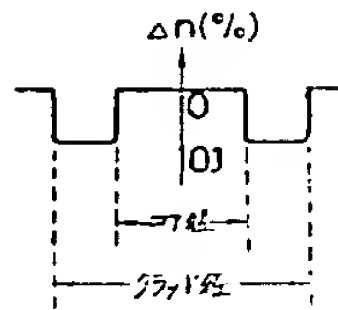
なお、各実施例により得られた光ファイバ母材を紡糸し、光ファイバを製造したところ、コフおよびクラッドとも、弗素の含有されており、伝送特性が良好であつた。

図面の浄書(内容に変更なし)

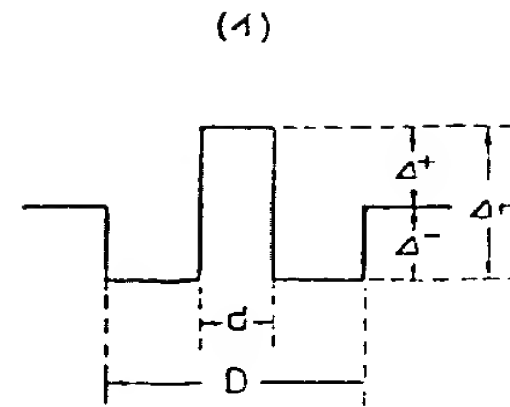
第 1 図



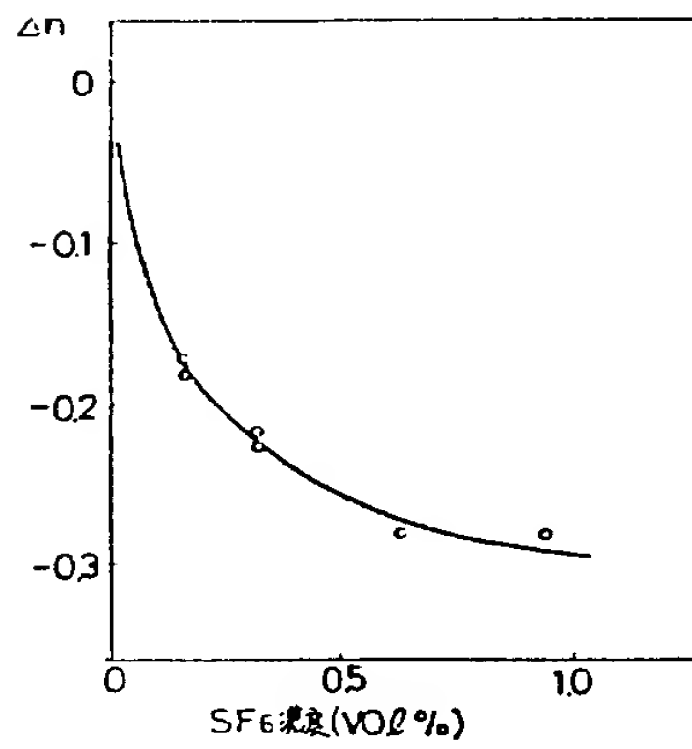
第 2 図



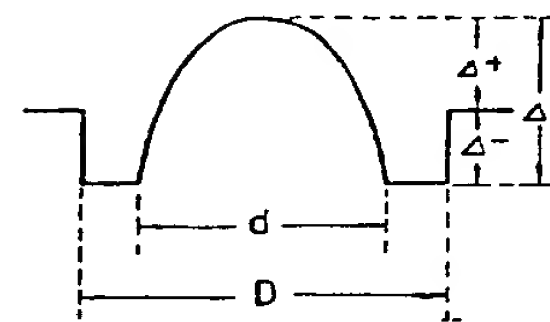
第 4 図



第 3 図



(ロ)



第 1 頁の続き

②発 明 者	折 茂	勝 巳	市原市八幡海岸通 6 番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
③発 明 者	稲 垣	伸 夫	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内
④発 明 者	中 原	基 博	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

特開昭60- 60937 (6)

手続補正書(方式)

昭和59年2月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭58-167352
2. 発明の名称 石英系光ファイバ母材の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

古河電気工業株式会社

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル

TEL (580) 6812・(591)

氏 名 (9043) 弁理士 斎 藤 雄 一

5. 補正命令の日付 昭和59年1月31日

6. 補正の対象

明細書全文および図面、委任状

7. 補正の内容

別紙の通り、委任状、タイプ原書した明細書全文(内容に変更なし)およびトレースした図面(内容に変更なし)を提出します。

特許庁
50 2.16 上